

フェムト秒レーザーの現状と加工応用

緑川克美

Recent Progress of Femtosecond Lasers and Their Applications to
Material Processing

Katsumi Midorikawa

Recent progress of femtosecond solid-state lasers and their applications to various material processing are reviewed. There has been remarkable progress in the development of high-peak-power femtosecond lasers. Ultrashort Ti:sapphire lasers based on Kerr-lens mode locking and chirped pulse amplification produces femtosecond pulses with terawatt peak powers on a single optical table. Compact femtosecond sources using Er-doped optical fibers and periodically poled lithium niobate have an large impact on many ultrafast applications. Applications of those femtosecond sources to a variety of materials processing are also presented. Potential advantages of using femtosecond pulses in material processing over longer nano- and picosecond laser pulses are discussed.

Keywords: femtosecond lasers, ultrashort pulse lasers, laser processing

1. はじめに

モード同期チタンサブファイアレーザーとチャープパルス増幅^①の出現は、超短パルスレーザーの分野に革新的な技術の進展をもたらした。特にモード同期チタンサブファイアレーザーは、それまでの色素レーザーに比べると、単に出力が大きくなっただけではなく、安定性や操作性が飛躍的に向上した。その結果、一昔前は、専門家に限られていたフェムト秒領域の超短パルスレーザーがそれ以外の人にも容易に使えるようになった。このフェムト秒レーザーを様々な材料の加工に用いれば、レーザー照射部に限定してエネルギーを注入できるため、熱拡散の影響の少ない効率のよい加工が可能になる。また、その大きな光強度が引き起こす非線形効果を利用することにより、従来のレーザー加工の常識を打ち破るような新しい加工法も生まれてきた^②。

本稿では、さまざまな材料加工への応用という観点から、最近のフェムト秒レーザー技術の現状を展望するとともに、従来のナノ/ピコ秒レーザーとの比較をしながら加工への応用例を紹介し、フェムト秒レーザーによる加工の特質を明かにする。

2. フェムト秒レーザーの現状

2.1 フェムト秒チタンサファイアレーザー発振器

モード同期発振が発明されて以来、80年代後半までは、超短パルスレーザーの発生に関する研究は主に色素レーザーを用いて推進されてきた。そして、1987年には衝突パルスモード同期法(CPM: Colliding Pulse Mode Locking)からの超短パルスを光ファイバに導光しそのパルスをプリズム対で圧縮することにより、6 fsという最短パルスが達成された⁹⁾。しかし、1990年代になってチタンサファイアを媒質として、自己モード同期の一種であるカーレンズモード同期(KLM: Kerr Lens Mode Locking)が報告されて以来¹⁰⁾、超短パルスレーザーの研究はチタンサファイアを中心とした固体レーザー媒質に移っている(図1)。固体レーザー媒質によるKLMは、その安定性および操作性の良さにくわえて高出力が得られるなど、色素レーザーをはるかに凌駕するものであり、LD励起などの導入により実用的にも発展が期待されている。

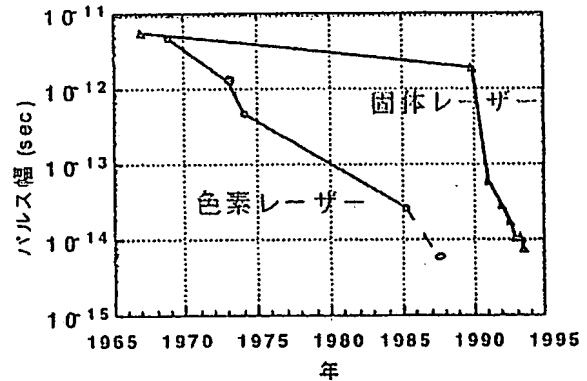


図1 レーザーの短パルス化の歩み

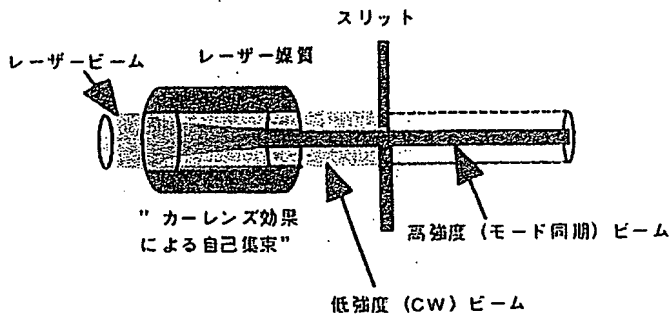


図2 カーレンズモード同期の原理

質自身が凸レンズのように働き、ビームが集束する。したがって、共振器内に適当な口径の絞りを置くことにより、大きな損失を被るCW発振モードを排除して、ピークパワーの高いモード同期モードが選択的に立ち上がる。一旦モード同期が起こると、自己位相変調により周波数が広がり、さらにパルスが短くなり、ピーク強度が増加する。これによって、モード同期パルスのビームは集束し、安定なモード同期発振へと移行する。

図3に典型的なモード同期チタンサファイアレーザーの構成を示す。励起光源には、CWアルゴンイオンレーザーまたはLD励起Nd:YAGレーザーの第2高調波が用いられる。共振器内には、チタンサファイアの結晶と波長選択のための分散補償のためのプリズム対および可変幅スリットが配置されているだけである。このような方法により、平均出力500 mWで、約10 fsまでの短パルスが得られている¹¹⁾。また、最近では、プリズムに変わって広帯域にわたって分散を制御する多層膜鏡(chirp mirror)¹²⁾や半導体の可飽和鏡¹³⁾が開発され、10 fs以下のパルスも安定に得られるようになってきた。

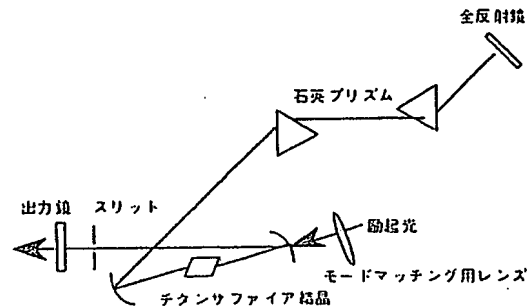


図3 典型的なフェムト秒チタンサファイアレーザー発振器

2.2 高出力フェムト秒レーザーの現状

パルス幅の短さに加えて、チタンサファイアレーザーの大きな利点は、従来の色素レーザーに比べて平均出力が2桁近く大きいことである。さらに、大きなエネルギーが必要な応用に対しては、図4に示されるようなチャープパルス増幅 (CPA: Chirped Pulse Amplification) 法が用いられる。これは、初めに増幅器に入射する超短パルスレーザーのパルス幅を回折格子対等の分散素子と用いて周波数チャープさせることにより数千倍以上に伸長し、そのピークパワーを低く保ったまま飽和フルエンスまで増幅した後、再び回折格子対でそのパルス幅を圧縮することにより、もとの超短パルスに戻す技術である。このCPAを利用した再生増幅器を用いることにより、1 kHzの繰り返し周波数で1パルスあたりmJ程度のエネルギーが得られる⁹⁾。

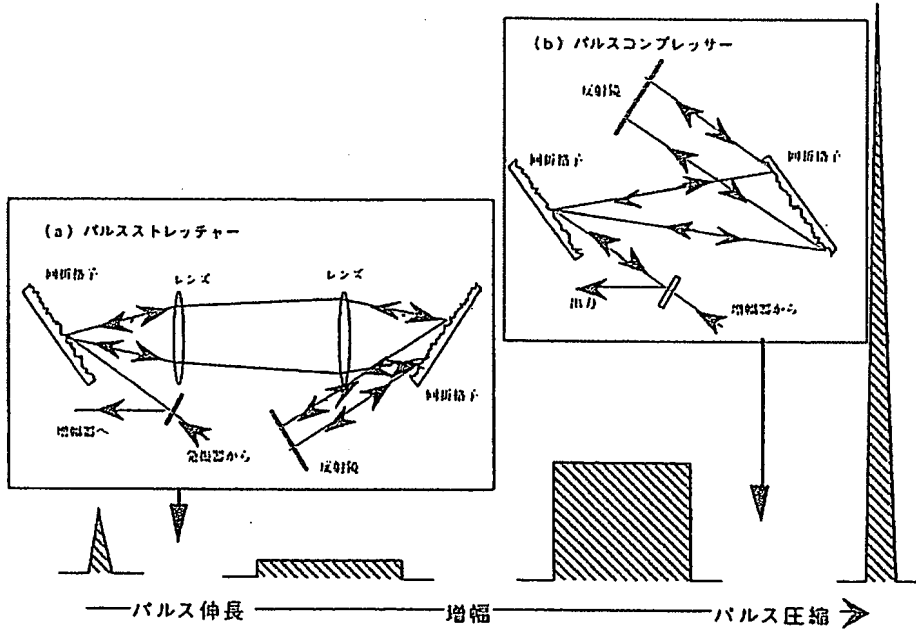


図4 チャープパルス増幅の原理

一方、最近、従来のチタンサファイアレーザー発振器とCPAの組み合わせに代わって、ファイバーレーザーと疑似位相整合素子をもちいた新しい方式が発表され⁹⁾、注目を浴びている。この方式では図5に示すように、半導体レーザー (LD) 励起のErドープファイバ発振器からのフェムト秒パルスを、ファイバパルスストレッチャーおよびLD励起ファイバ増幅器を通した後、疑似位相整合素子で圧縮する。研究レベルでは、すでに従来のチタンサファイアレーザーと同等の300 mW (180 fs)の平均出力

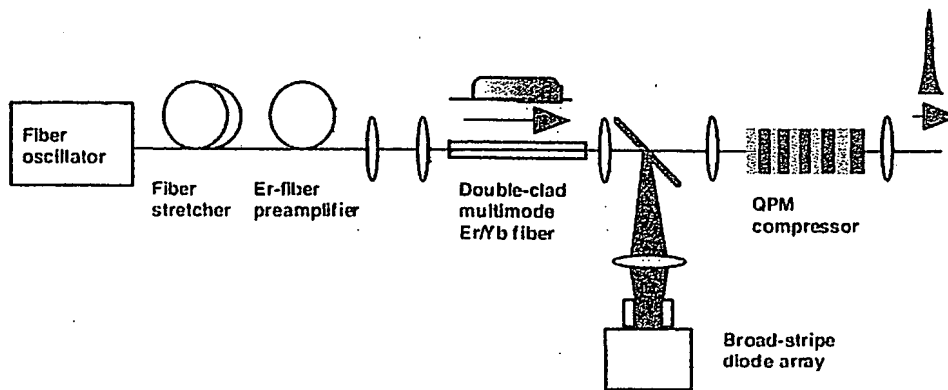


図5 LD励起ファイバ発振器と増幅器および疑似位相整合素子を用いたフェムト秒レーザー⁹⁾

が得られている。市販品はファイバー発振器のみで、出力は、まだ1桁程度小さいが、パームトップサイズで取り付け（倒立、反転）自由といった従来のフェムト秒レーザーのイメージを一新するものができている。

3. フェムト秒レーザーによる加工の特徴

3.1 多光子吸収とエネルギーの緩和

通常、ナノ秒レーザーによるアブレーション加工に必要なレーザーパラメータは、波長とフルエンスである。これに対して、フェムト秒レーザー光を用いてアブレーション加工を行う場合は、パルスの時間幅はもちろんであるが、それに加えて、レーザー光の強度が重要になる。これは、物質による吸収がレーザー光強度に依存する非線形過程が重要な役割を果たすためである¹⁰⁾。

物質の電離エネルギーや解離エネルギーにくらべて、1光子のエネルギーが大きい場合は、1光子の吸収により物質の状態が変化する。この場合、吸収係数はレーザー光強度に依存しないため照射強度に比例してイオン数などは増加する。これに対して、1光子のエネルギーに比べて終状態のエネルギーが大きい場合は、レーザー強度を大きくすると複数の光子を同時に吸収する多光子吸収がおこる。この場合、一般的には遷移に必要な光子数を n とすると、吸収係数は光強度 I の n 乗に比例する。

このような多光子吸収により、いったん、自由電子が生成されると、この電子はレーザー電場で加速され、運動エネルギーを得て、周囲の原子やイオンと衝突し、さらに2次電子を生成する。このようにして、雪崩的に電子が増倍していく過程をアバランシェ電離という¹¹⁾。このとき、レーザーのパルス幅が100 fs程度より短くなると、電子衝突によるアバランシェ電離に比べて、レーザー電場による直接光電離の寄与が無視できなくなってくる。

このような過程で生成された自由電子は、衝突により100 fs以下の短時間内に熱平衡状態に達する。この電子系に蓄えられたエネルギーは、ピコ秒オーダーでフォノンとして放出され、固体中の格子振動を励起する^{11,12)}。この格子振動のエネルギーが熱として固体中に拡散していく。ここで初めて、レーザーにより注入されたエネルギーが、被加工物質の温度上昇という形になって現われる。その後の周囲への熱分布は、物質固有の熱力学的特質により決定される。

3.2 高速エネルギー注入による局所加熱

フェムト秒レーザーによる加工の最大の特徴は、物質の熱拡散の時間に比べて十分短い時間でのエネルギー注入が可能なことである。このため、照射したレーザーエネルギーは、照射領域外への損失を被ることなく、有効に利用される¹³⁾。

レーザー照射時の熱拡散長 L_D は、材料の拡散係数を D 、レーザーのパルス幅を τ_l とすると、 $L_D = (D\tau_l)^{1/2}$ で表わされる。ここで、 $D = k_T / \rho c_p$ で、 k_T, ρ, c_p はそれぞれ熱伝導率、密度、および熱容量である¹⁴⁾。表1に、種々の物質の拡散係数を示す。熱拡散長 L_D は、拡散係数の大きな金属の場合でも、1 ps で10 nm程度であり、ピコ秒以下のパルス幅であればレーザー照射中での熱拡散は無視できることがわかる。

表1 種々の物質の熱拡散係数

| 物質 | D (nm ² /ps) |
|------------|-------------------------|
| Au | 124 |
| Cu | 106 |
| Si | 47 |
| C (グラファイト) | 33 |
| ガラス | 0.34 |
| PMMA | 0.11 |

3.3 プラズマシールドイングの回避

前述したようにパルスレーザーを固体表面に照射すると、線形あるいは非線形な吸収を端緒としてプラズマが生成される。生成されたプラズマは、固体表面から外側に向かって噴き出す。このプラズマの密度は、固体表面近傍で固体密度から大気圧あるいは真空まで急激に減少する。照射レーザーのパルス幅が、このプラズマ形成の時間にくべて十分長い場合は、プラズマ周波数と照射レーザー周波数が釣り合う、いわゆる臨界密度の領域で遮弊され、レーザー光はそれ以上入り込めなくなる。これが、いわ

ゆるプラズマシールドングである。臨界密度は、 $n_c = m_e \omega^2 / 4\pi e^2$ (in cgs units) で表わされる。ここで m_e は電子の質量で、 ω はレーザーの周波数、 e は電子の電荷である。可視から近赤外の波長に対しては、臨界密度は 10^{21} cm^{-3} 程度である。

レーザー光の照射により固体表面に発生したプラズマが、表面から外側に向かって膨張するときの膨張速度 v_p は、 $v_p = (zk_B T / m_i)^{1/2}$ で表わせる¹⁶⁾。ここで z はイオン価数で、 $k_B T$ はプラズマ温度、 m_i はイオンの質量である。いま、プラズマ温度を数 10 eV とすると v_p は $\sim 10^6 \text{ cm/s}$ となり、1 ピコ秒以下の超短パルスレーザーを用いれば、この膨張プラズマによる照射レーザーエネルギーの吸収による損失を回避できることがわかる。

3.4 非線形効果による局所的加工

フェムト秒レーザーのもう一つの大きな特徴は、非線形効果を利用したものである。先に述べたような多光子吸収を端緒として、アブレーション等が起こる場合、そのしきい値近傍では、レーザー強度のわずかな差異が大きな変化となって現われる。図6に示すように、一般的には、レーザー光はガウス型の空間強度分布を有する。このような、レーザーパルスを透明な材料に集光照射すると、ビーム内での限られた領域のみがしきい値強度に達し、反応を起こす。これにより、3次元空間内の任意の場所にスポットサイズよりも小さなサイズで加工を行うことが可能になる¹⁶⁾。

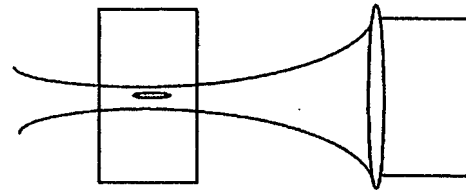


図6 集光されたレーザービームの空間形状としきい値強度を超えた加工領域

4. 超高速相変化の観測

フェムト秒アブレーションのメカニズムを解明する上で、それぞれの材料に固有な熱拡散やエネルギー緩和時間を知ることが非常に重要である。最近、Von der Linde ら¹⁷⁾は、フェムト秒レーザーによるポンププローブ法により固体表面での相変化を観測し、固相から液相への変化がピコ秒オーダーで起こることを明らかにした。

図7は、GaAs 表面に 0.75 J/cm^2 のフルエンスでパルス幅 100 fs のレーザーを照射したときの、表面での第二高調波および光の反射率を測定したものである¹⁸⁾。わずか 100 fs 程度の時間内でフェムト秒レーザーの照射にともない結晶性を示す第二高調波信号が急激に減少し、反対に光の反射率が上昇している。レーザー光のフル

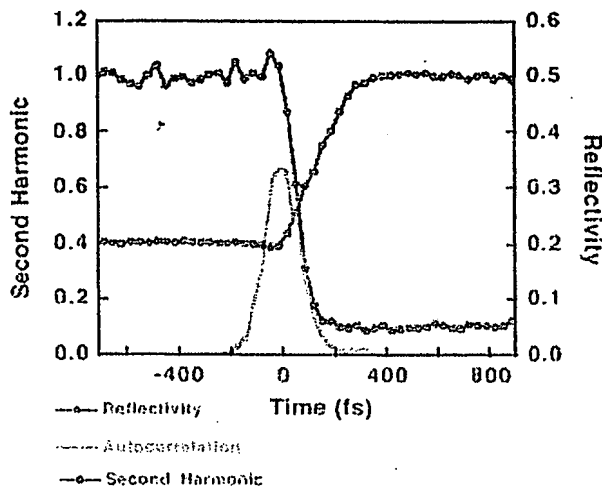


図7 ポンプレーザーとプローブレーザーの時間差に対する光学反射と第二高調波強度の変化¹⁸⁾

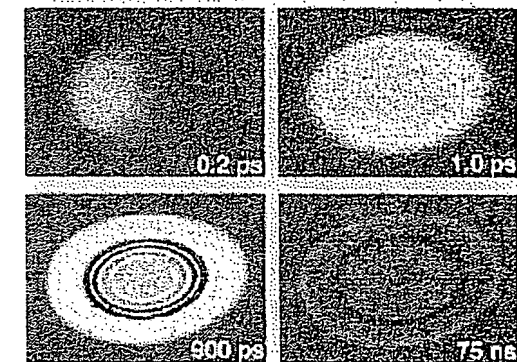


図8 フェムト秒レーザー照射後のSi表面状態の変化¹⁷⁾

エンスは、アブレーションしきい値以下であるので、レーザー光のエネルギーがフォノンとなって格子振動に伝わるのにピコ秒オーダーの時間がかかることを考慮すると、従来の熱緩和過程からだけでは、この現象は説明できない。この場合は、レーザー光の線形吸収により直接的に高密度の電子-正孔プラズマが生成され、その結果急速な固相から液相への相変化が生じたと考えられている。

Lindeらは、さらにポンププローブ法を用いた時間分解顕微鏡で表面状態の変化を観測している。図8はSi表面に120 fsで0.47 J/cm²のレーザーパルス照射後の表面状態の変化の様子を示している¹⁷⁾。1 ps以内で電子-正孔プラズマが生成され、その結果液化が起こり照射領域の反射率が増加し、明るく輝いている。膨張と冷却により、約1 ns後には、光の干渉によるリングが現われている。このリングの発生は、照射領域の屈折率が大きく変化していることを示している。75 ns後に全体が暗くなっているのは、冷却により固化しているためである。このとき電子顕微鏡でSiの表面形状を観測した結果、照射領域全体にわたって、ほぼ均一に数10 nmの厚さで表面が窪んでいることが明らかになった。最終形的な表面形状は、材料によって異なる。

5. 各種材料のアブレーション

5.1 誘電体のアブレーション

ここでは、透明な(すなわちバンドギャップが大きい)誘電体材料のフェムト秒レーザーによるアブレーションについて述べる。

石英などの透明な光学材料に関しては、レーザー光による損傷しきい値が詳しく知られており、レーザーパルス幅が数10ピコ秒より長い場合は、その値はパルス幅の1/2乗に比例することが知られている¹⁸⁾。

アブレーションが生じるためには、自由電子に供給されたレーザーエネルギーが格子振動へ移乗されなければならない。この電子系から格子振動系へのエネルギー移乗の時定数は、ピコ秒オーダーである。したがって、パルス幅がピコ秒より短くなると、アブレーションしきい値は1/2乗則から大きくずれてくる。また、パルス幅が短くなって100 fsを切るようになると、電界強度が増大し、光電離過程の寄与も無視できなくなる¹⁹⁾。

実際の加工では、ナノ秒パルスの場合、熱拡散により照射域の外側に溶融相が形成される。このため石英やガラス等の光学材料を加工する場合には、この溶融相による熱応力が加工穴のまわりにクラックを発生させるため大きな問題となっている。これに対してフェムト秒レーザーを用いることによりこのクラックの発生を回避できる。

さらに、パルス幅が短くなり多光子電離が主となる領域では、生成される電子密度が電界強度に大きく依存するため、集光のスポットサイズよりも小さな形状を加工することも可能である¹⁹⁾。

5.2 金属のアブレーション

金属の場合、自由電子のプラズマ振動による反射のため低強度では、チタンサファイアレーザーのような可視から近赤外のレーザーでアブレーションを起こすことはできない。しかし、レーザー強度が10¹⁰ W/cm²より大きくなると、多光子吸収が端緒となってプラズマの発生が起こり、このプラズマがさらにレーザーエネルギーを吸収する。プラズマの発生以前の状態では、金属の場合は誘電体と異なり、表皮効果によりレーザーエネルギーの吸収は表皮厚さ(skin depth)領域の極表面近傍の

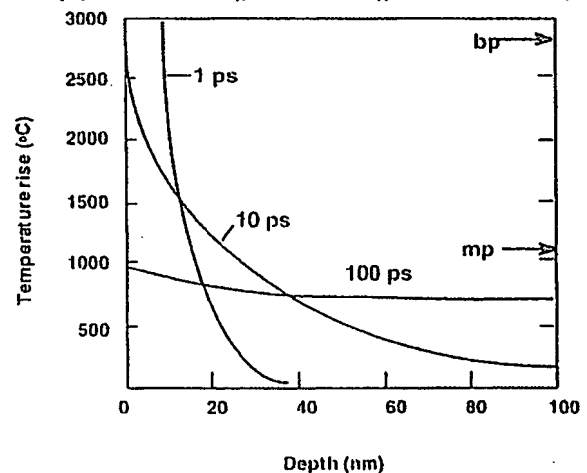


図9 レーザーのパルス幅に対する金薄膜(100 nm)内の深さ方向の温度分布。このときのレーザーフルエンスは、500 mJ/cm²である。mpおよびbpは、それぞれ金の融点および沸点である¹⁴⁾。

みに制限される。例えば、波長 $1\ \mu\text{m}$ では表皮厚さはわずか $3\ \text{nm}$ である。吸収長を $3\ \text{nm}$ と仮定したときのピコ秒パルスレーザー照射による金属薄膜内の温度変化を計算した結果が図 9 である²⁰⁾。図 9 からピコ秒以下の超短パルスをもちいれば、熱伝導による照射レーザーエネルギーの損失はほとんどなく、照射領域近傍の温度を昇華点以上にまで上昇させることが可能であることがわかる。これに対して、パルス幅が長くなると熱エネルギーは照射領域に対して十分広い領域まで拡散し、温度があまり上昇しない。このため、ナノ秒レーザーによる加工では、レーザー照射領域の外側を溶融相が囲むようになり、この溶融相の大きな粘性のためアブレーション後の穴の表面や周囲には突起物が形成される²⁰⁾。

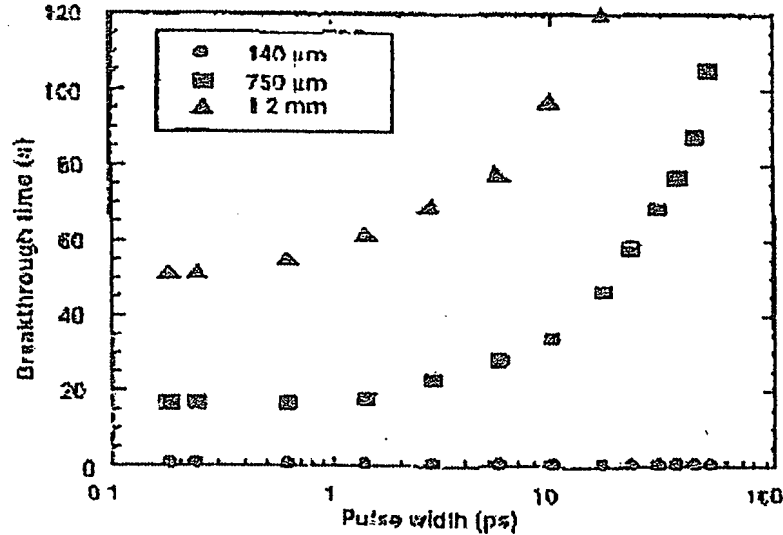


図10 厚さの異なるステンレス鋼におけるレーザーパルス幅と穴あけに要する時間の関係²¹⁾

図 10 は、ステンレス鋼の厚みを変えて、パルス幅に対する加工速度の変化を測定したものである。レーザーの繰り返し周波数は $1\ \text{kHz}$ で、照射フルエンスは $12\ \text{J}/\text{cm}^2$ である。ステンレス鋼の厚さが、約 $1\ \text{mm}$ 以上では、 $1\ \text{ps}$ 以下の短パルスレーザーが有効であることがわかる²¹⁾。

5.3 生体組織および特殊材料の加工

熱拡散による影響が少ないことは、加工領域の周囲へのストレスやショックを極力抑えることが求められる生体関連物質の加工においても非常に有効である。

図 11 は、歯のエナメル質にパルス幅 $350\ \text{fs}$ と $1.4\ \text{ns}$ のレーザーパルスを $10\ \text{Hz}$ で照射した後の表面状態である²¹⁾。レーザーの波長は、 $1\ \mu\text{m}$ である。ナノ秒レーザーでは、表面で絶縁破壊が起こり、そのショックと熱によるストレスで表面に割れ目が生じているのがわかる。これに対して、フェムト秒レーザーでは、照射領域外への熱拡散の影響も見られず、非常にきれいな照射領域が除去されている。

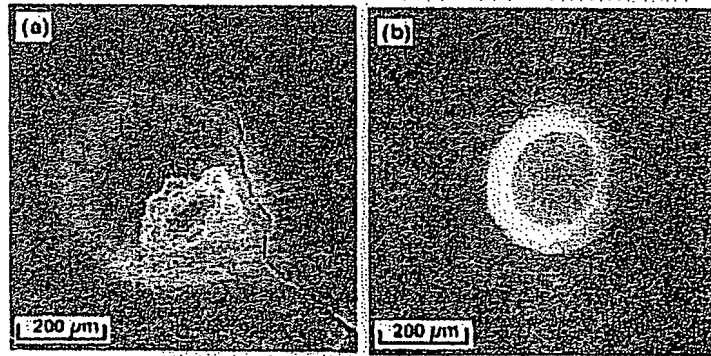


図11 歯のエナメル質のレーザー照射によるアブレーション (a) $1.4\ \text{ns}$, $30\ \text{J}/\text{cm}^2$, (b) $350\ \text{fs}$, $3\ \text{J}/\text{cm}^2$ ²¹⁾

さらに、この実験では、厚さ $1\ \text{mm}$ の歯のサンプルにアブレーション速度を $1\ \mu\text{m}/\text{pulse}$ としてレーザーパルスを照射したときの温度変化を示している²¹⁾。ナノ秒レーザーでは、時間とともに線形に温度が上がっているが、フェムト秒レーザーの場合は、ほとんど温度上昇が見られなかった。この温度上昇

は、瞬間的には圧力波（ショック）となって神経細胞に伝わり、痛みを生じる。このため、フェムト秒レーザーを用いることにより、無痛治療が可能になるといわれている。

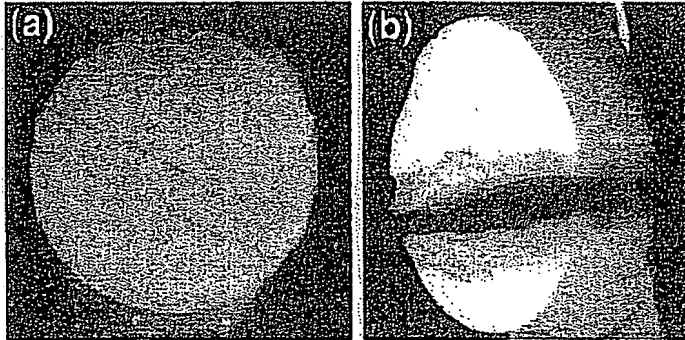


図12 爆発性ペレットのレーザーによる切断 (a) フェムト秒レーザー、(b) ナノ秒レーザー²¹⁾。

このような熱負荷やショックが少ないフェムト秒レーザーによる加工の特徴は、爆発性の化学物質等の切断加工にも有効であるとされている。その一例を、図12にしめす²¹⁾。図12に示されているのは、直径6mm、厚さ2mmのPETNという爆薬を1kHz、100fsのレーザーと0.5nsのレーザーで切断した後の様子である。0.5nsのレーザーでは、熱負荷により発火が生じたと報告されている。

5.4 透明材料の改質

石英ガラスやサファイア、各種光ファイバーなどの透明な光学材料は、可視や近赤外の光子エネルギーにくらべて、バンドギャップが大きいく、レーザーによる加工が困難なものの一つであるが、近年、その微細加工に対する要求は益々増加している。最近、フェムト秒レーザーの引き起こす非線形効果を利用して、これらの光学材料の3次元加工や改質が盛んに試みられている。ここでは、非線形効果を利用した光学材料の改質の例を紹介する。

ナノ秒レーザーのような長いパルス長のレーザー光を光学材料に照射した場合、その強度が 10^{12} W/cm^2 を超える付近から Kerr 効果により自己集束がおこり、絶縁破壊に至ったり永久的な損傷を与える。これに対して、フェムト秒のパルスを用いると、損傷を起こさず光学材料の表面や内部を改質することができる。これは、5.1で説明したようにパルス幅が短くなると、絶縁破壊を起こしにくくなるため、大きな光強度により容易に多光子励起などを引き起こし、材料を構成する元素の結合状態を変化させることができるためである。

図13は、石英ファイバーの一端からパルス幅110fsで繰り返し1kHzのチタンサファイアレーザーを照射して、中心部分の改質を行った例である²²⁾。このとき、レーザー強度がしき

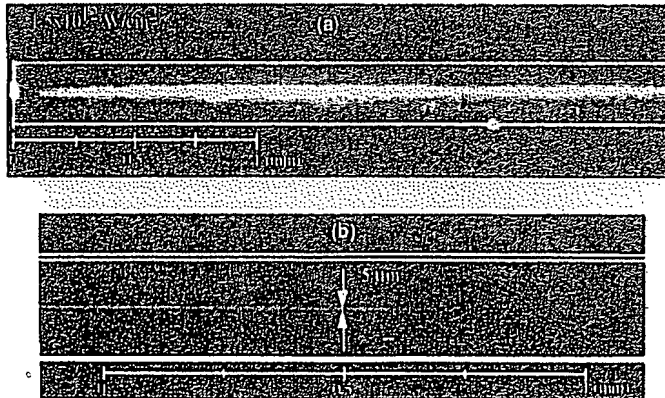


図13 フェムト秒レーザーによる光ファイバー内の (a) プラズマチャネリングの形成と (b) それによる光学的改質²²⁾。

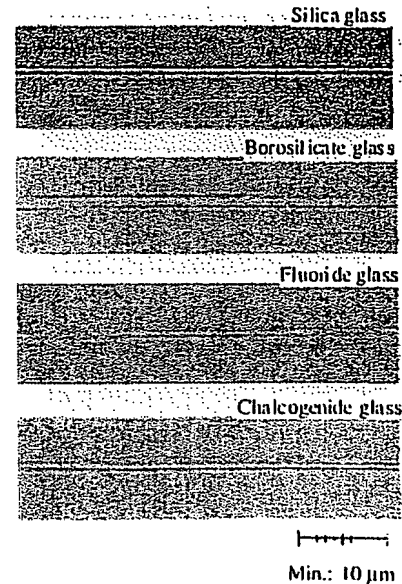


図14 フェムト秒レーザーによる各種ガラス内部への導波路の書き込み²³⁾

い値に達すると自己集束と電離に伴う自己発散が釣り合い、レーザーパルスが一定のスポットサイズを保ったまま伝搬する、いわゆるチャネリングがおこる。このチャネリングの起こった領域を顕微鏡で観測すると、長さ10 mmにわたって直径5 μm の領域が均一に改質されているのが確認された。

一方、図14は、もう少し低い強度で、多光子吸収による改質を行った例である。ガラス内部の焦点位置を走査することにより、均一の線状の改質を行っている²⁰⁾。

6. おわりに

フェムト秒レーザーによるさまざまな加工例を紹介した。一昔前までは、フェムト秒レーザーでの加工は、とても実用になるとは思われていたかった。しかし、最近のフェムト秒レーザー技術の発展は目覚ましく、装置の小型化および操作性の向上とともに、加工現場での実用化も現実味を帯びてきた。ここに紹介したいいくつかの例からもわかるように、フェムト秒レーザーのもつ潜在的な能力は非常に大きく魅力のあるものである。今後の装置および周辺技術の発展と新しい加工応用の展開に期待したい。

参考文献

- 1) D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, *Opt. Lett.* 16, 42 (1991).
- 2) D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* 56, 219 (1985).
- 3) 熊谷 寛, *応用物理* 69, 1051 (1998).
- 4) R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, *Opt. Lett.* 12, 483 (1987).
- 5) M. T. Asaki, C. P. Haung, D. Garvey, J. Zhou, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Opt. Lett.* 18, 977 (1993).
- 6) A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz, *Opt. Lett.* 20, 602 (1995).
- 7) R. Fluck, I. D. Jung, G. Zhang, F. X. Kartner, and U. Keller, *Opt. Lett.* 21, 743 (1996).
- 8) J. Squier, F. Salin, and G. Mourou, *Opt. Lett.* 16, 324 (1991).
- 9) A. Galvanauskas, D. Harter, M. A. Arbore, M. H. Chou, and M. M. Fejer, *Opt. Lett.* 23, 1965 (1998).
- 10) H. Kumagai, K. Midorikawa, S. Nakamura, T. Okamoto, and M. Obara, *Appl. Phys. Lett.* 65, 1850 (1994).
- 11) N. Bloembergen, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-10, 375 (1974).
- 12) D. Von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, *App. Surf. Sci.* 109/110, 1 (1997).
- 13) S. Nakamura, K. Midorikawa, H. Kumagai, M. Obara, and K. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 101 (1996).
- 14) B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *J. Opt. Soc. Am.* B13, 459 (1996).
- 15) H. M. Milchberg and R. R. Freeman, *J. Opt. Soc. Am.* B 6, 1351 (1989).
- 16) X. Liu, D. Du, and G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-33, 1706 (1997).
- 17) K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, and D. Von der Linde, *Phys. Rev. Lett.* 81, 224 (1998).
- 18) W. Koehler, "Solid-State Laser Engineering", 4th Ed., Springer Series in Optical Sciences 1, p. 652 (Springer-Verlag 1996).
- 19) B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry,

- Phys. Rev. Lett. 74, 2248 (1995).
- 20) B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, and A. Tunnermann, Appl. Phys. A 63, 109 (1996).
 - 21) B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Perry, M. D. Feit, R. S. Lee, F. Roeske, J. P. Armstrong, H. T. Nguyen, and J. A. Sefcik, UCRL-JC-126901 Rev 1, (1998).
 - 22) S. H. Cho, H. Kumagai, I. Yokota, K. Midorikawa, and M. Obara, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L737 (1998).
 - 23) K. Miura, J. Qiu, H. Inoue, T. Mitsuya, and K. Hirano, Appl. Phys. Lett. 71, 3329 (1997).

3. Characteristics of material processing with femtosecond lasers

3.1 Multiphoton absorption and energy relaxation

Generally, required parameters for nanosecond laser ablation are wavelength and fluence. In contrast, laser beam intensity as well as time width of the pulse are important for femtosecond laser ablation. This is because; the nonlinear process that absorption by a material depends on the laser beam intensity plays an essential role ¹⁰⁾.

When the energy of one photon is larger than ionization energy and dissociation energy of a material, absorption of the photon changes the state of the material. In this case, since absorption coefficient does not depend on laser beam intensity, the number of ions and the like increase in proportion to intensity. In contrast, when the final state energy is larger than the energy of one photon, multiphoton absorption which is absorption of plural of photons is caused as increasing in laser intensity. In this case, typically, the number of photons required for transition is n , so absorption coefficient is proportional to n power of beam intensity I .

When a free electron is generated once by such multiphoton absorption, the electron is accelerated in the laser field to gain kinetic energy and collides with ambient atoms and ions to additionally generate secondary electrons. Thus, the process that an electron is multiplied like an avalanche is called avalanche ionization ¹¹⁾. When the pulse width of the laser is around 100 fs or shorter, influence of direct photo ionization by the laser field no longer is ignored compared with avalanche ionization by electron collision.

A free electron generated in such process reaches the thermal equilibrium state within 100 fs and faster due to collision. The energy accumulated within the electron system is released as a phonon on the picosecond order to excite the lattice vibration in a solid ^{11), 12)}. The energy of the lattice vibration is diffused into the solid as heat. Then the energy injected with the laser is first occurred as a rise in temperature of a processed material. The subsequent heat distribution to surroundings is determined by inherent thermodynamic property of the material.

3.2 Localized heating with high-speed energy injection

The biggest characteristic of material processing with femtosecond lasers is that it is capable of energy injection in a very short time compared to the thermal diffusion time of the material. On this account, the irradiated laser energy can be used effectively without any losses to outside of the irradiated region ¹³⁾.

The diffusion coefficient of the material is τ_1 and the pulse width of the laser is D , so the thermal diffusion length in laser irradiation LD is given by the formula; $LD = (D\tau_1)^{1/2}$. Where, $D = kT / \rho C_p$, and kT is thermal conductivity, ρ is density and C_p is heat capacity ¹⁴⁾. Table 1 shows the diffusion coefficient of various materials. The thermal diffusion length LD is around 10 nm at 1 ps even in a metal having large diffusion coefficient, and thus it is found that the thermal diffusion during laser irradiation can be ignored as long as the pulse width is picosecond or shorter.

Table 1 Thermal diffusion coefficient of various materials

Material

C (Graphite)

Glass

3.3 Prevention of plasma-shielding

As mentioned above, by irradiating the pulse laser on the solid surface, plasma is generated by linear or nonlinear absorption as a clue. The generated plasma is discharged outward from the solid surface. The density of this plasma is rapidly decreased from solid density to atmospheric pressure or a vacuum in near solid surface. When the pulse width of the irradiated laser is adequately long compared to the time for generating this plasma, the frequency of the plasma and the irradiated laser are balanced. It is shielded in the so-called a critical density region, and thus the laser beam is no longer allowed to get in. This is so-called plasma-shielding. Critical density is given by the formula; $n_c = m_e \omega^2 / 4\pi e^2$ (in cgs units). Where, m_e is the electron's mass, ω is laser frequency and e is charge of an electron. The critical density is around 10^{21} cm^{-3} for visible to near-infrared wavelength.

The expansion rate V_p when the plasma generated on the solid surface by laser beam irradiation is expanded outward from the surface is given by the formula; $V_p \cong (zkBT / m_j)^{1/2}$ (15). Where, z is ion valency, kBT is plasma temperature and m_j is a mass of an ion. When plasma temperature is several tens eV, V_p is 10^6 cm/s , and thus by using the ultrashort pulsed laser of 1 picosecond or shorter, it is found that

the loss by absorbing irradiated laser energy with this expanding plasma can be prevented.

3.4 Localized material processing with nonlinear effect

Employing nonlinear effect is another major characteristic of the femtosecond laser. When said multigrid absorption triggers ablation etc., slight difference of the laser intensity shows large changes at the vicinity of the threshold level. As shown in Figure 6, a laser beam generally has a gauss type spatial intensity distribution. When such laser pulse is focused and irradiated to a transparent material, only limited region within the laser beam will reach the threshold intensity to cause a reaction. As a result, it provides a material processing at any position within three-dimensional space with a smaller size than the spot size ¹⁶⁾.

Figure 6 Spatial shape of focused laser beam and material processing region exceeding threshold intensity

4. Observation of ultra high-speed phase change

It is very important to know about thermal diffusion and energy relaxation time which are specific to each material for elucidating a mechanism of femtosecond ablation. Von derLinde et al. clarified recently that a change from solid phase to liquid phase is occurred in picosecond order by observing phase change on the solid surface by the pump-probe method with femtosecond laser.

Figure 7 shows that measuring the second harmonics and the

reflectivity at the surface of GaAs, when the laser beam with fluence of 0.75 J/cm^2 and pulse width of 100 fs is irradiated on its surface¹²⁾. The second harmonic signal is sharply decreased, while the reflectivity is increased by irradiating femtosecond laser within just around 100 fs. Since the fluence of the laser beam is lower than the threshold level of the laser ablation, this phenomenon can not be explained only by a conventional thermal relaxation process considering that it takes time in picosecond order to transmit to the lattice vibration by changing of the energy of the laser beam into a phonon.

In this case, it has been considered that the high density electron-hole plasma is generated directly by linear absorption of the laser beam, and thus a rapid phase change from solid phase to liquid phase is occurred.

Linde et al. are further observing changes of the surface condition with a time-resolved microscope using pump-probe method. Figure 8 shows a change in the surface condition after irradiating the laser pulse on Si surface with 0.47 J/cm^2 and 120 fs¹⁷⁾. The electron-hole plasma is generated within 1 ps, and liquefaction is caused as a result to increase the reflectivity of the irradiated region and it shines brightly. After around 1 ns, a ring by the light is generated through expansion and cooling. Generation of this ring shows that the refractive index in the irradiated region changes greatly. It darkens overall after 75 ns because of being solidified by cooling. As a result of observing the shape of the Si surface with an electron microscope at this time, it became clear that the surface is hollowed

almost uniformly with several tens nm over the whole irradiated region.
Ultimate shape of the surface varies by material.

Figure 7 Change of optical reflectance and the second harmonic intensity
against the time difference between pump laser and probe laser ¹²⁾

Figure 8 Change of Si surface condition after femtosecond laser
irradiation ¹⁷⁾

5. Ablation of various materials

5.1 Ablation of dielectric

Femtosecond laser ablation of transparent (that is, having large band gap) dielectric materials is described here.

As for the transparent optical materials such as a quartz, the damage threshold level by the laser beam is examined in detail. It is known that when the laser pulse width is longer than 10 picoseconds, the level is proportional to the one half power of the pulse width ¹⁸⁾.

The laser energy provided to a free electron should be transferred to lattice vibration so that the ablation is occurred. The time constant of energy transfer from this electron system to the lattice vibration system is in picosecond order. Therefore, when the pulse width is shorter than one picosecond, the threshold level of the laser ablation deviates widely from the one half power law. Also, when the pulse width is shorter than 100 fs, field strength is increased and contribution of a photo ionization process can not be ignored ¹⁹⁾.

In actual material processing, in the case of nanosecond pulse,

a molten phase is formed at the outside of the irradiated region due to thermal diffusion. Thus, when optical materials such as quartz or glass are processed, it is a large problem that cracks around the processed hole are generated by heat stress with this molten phase. In contrast, by using femtosecond laser, generation of these cracks can be avoided.

Additionally, since generated density of electrons depends greatly on field strength in the region where the pulse width becomes short and mainly multiphoton ionized, it can also process the shape which is smaller than the focused spot size ¹⁶⁾.

Figure 9 Temperature distribution in the depth direction in gold thin film (100 nm) to pulse width of laser.

Laser fluence is 500 mJ/cm^2 at this time. Where, mp is melting point and bp is boiling point of gold ¹⁴⁾.

5.2 Metal ablation

For the case of metals, ablation can not be caused with visible to near-infrared lasers such as a titanium sapphire laser in low intensity for reflection with plasma oscillation of free electrons. However, when the laser intensity becomes 10^{10} W/cm^2 or larger, multiphoton absorption triggers generation of plasma, and the plasma absorbs further laser energy. As for metals, unlike in the case of dielectrics, absorption of laser energy is limited only to around the nearest surface in the skin depth region on the state before generation of plasma due to the skin effect. For example, skin thickness is only

3 nm in wavelength of 1 μ m. Figure 9 shows that, calculating the temperature change in a thin film of metal with picosecond pulse laser irradiation when it is supposed that the absorption length is 3 nm¹⁴⁾. According to Figure 9, by using ultrashort pulse of picosecond or shorter, it is found that it can rise the temperature around the irradiated region up to over the sublimation point with scarcely losing irradiated laser energy due to heat conduction. In contrast, when pulse length becomes long, since thermal energy is diffused into adequately broad region for the irradiated region, the temperature does not much rise. Thus, in material processing with nanosecond laser, the molten phase surrounds the outside of the laser irradiation region, and because of high viscosity of this molten phase, projections are formed onto and around the hole after ablation²⁰⁾.

Figure 10 shows that measuring changes in processing speed against pulse width by changing the thickness of stainless steel. Where, repetition frequency of the laser beam is 1 kHz, and the irradiation fluence is 12 J/cm². When the thickness of the stainless steel is around 1 mm and thicker, it is found that short pulse laser of 1 ps and shorter is effective²¹⁾.

Figure 10 Relation between laser pulse width and breakthrough time in stainless steel different in the thickness²¹⁾.

5.3 Biological tissues and special materials processing

It is also vary effective that it is influenced slightly by thermal diffusion in material processing of biologically-related materials,

which are required to restrain stress and shock to around the processing region.

Figure 11 shows that surface state of tooth enamel after irradiating laser pulses of pulse width of 350 fs and 1.4 ns at 10 Hz²¹⁾. Where, wavelength of the laser is 1 μm . In nanosecond laser, it is found that there are cracks on the surface due to shock and heat stress caused by dielectric breakdown at the surface. In contrast, in the femtosecond laser processing, there is no influence of thermal diffusion toward the outside irradiated region and the irradiated region is very cleanly removed.

Moreover, in this experiment, it is shown that the temperature change when laser pulse is irradiated at ablation speed of 1 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ on a tooth sample 1 mm thick²¹⁾. In the nanosecond laser processing, the temperature linearly rises with time, while in the femtosecond laser processing, the temperature scarcely rises. This temperature rise becomes a pressure wave (shock) momentarily and transmits to a nerve cell to cause a pain. Thus, it is said that it provides a painless treatment by using femtosecond laser.

It is also expected that the characteristics of material processing with femtosecond laser which has low thermal load and shock can be effective for cutting processing of explosible chemical materials. Figure 12 shows one of the examples²¹⁾. What is shown in Figure 12 is that a condition after cutting an explosive PETN having diameter of 6 mm and thickness of 2 mm with the laser of 100 fs and 0.5 ns. In the laser of 0.5 ns, it is reported that ignition is caused by thermal load.

Figure 11 Ablation of tooth enamel with laser irradiation

(a) 1.4ns, 30 J/cm², (b) 350 fs, 3J/cm² ²¹⁾

Figure 12 Cutting explosible pellet with laser (a) Femtosecond laser,

(b) Nanosecond laser ²¹⁾

5.4 Reforming of transparent materials

Since transparent optical materials such as quartz glass, sapphire and various optical fibers have large band gap compared to visible and near infrared photon energy, it is difficult to process with a laser, however, demand for the fine processing has grown increasingly these days. Three-dimensional processing and reforming of these materials by using nonlinear effect caused by femtosecond laser have been actively attempted recently. An example of reforming of optical materials using nonlinear effect is introduced here.

When a laser beam having long pulse such as nanosecond laser is irradiated onto an optical material, self-focusing is caused by Kerr effect at the strength of exceeding 10^{12} W/cm², and it leads to dielectric breakdown to cause permanent damage. In contrast, when femtosecond pulse laser is used, the surface and the inside of the optical material can be reformed without damage. This is because, as explained in 5.1, when pulse width becomes short, dielectric breakdown is hardly caused, and thus multiphoton excitation etc. can be caused easily by high beam intensity to be able to change compose state of an element composing the material.

Figure 13 shows an example that repeatedly irradiating a titanium

sapphire laser of 1 kHz at 110 fs from one end of a quartz fiber to reform its central part ²²⁾. When laser intensity reaches the threshold level at this time, self-focusing and self-defocusing with ionization are balanced to cause transmission of laser pulse with keeping constant spot size, that is so-called channeling. When the region where this channeling occurred is observed with a microscope, it is identified that the region of diameter of 5 μm is reformed uniformly over 10 mm.

On the other hand, Figure 14 shows an example of reforming with multiphoton absorption at a little lower intensity. Uniform linear reforming is performed by scanning focal position of the glass inside ²³⁾.

Figure 13 (a) formation of plasma channeling in an optical fiber and (b) its optical reforming thereby with femtosecond laser ²²⁾.

Figure 14 Writing of a wave guide to various glass inside with femtosecond laser ²³⁾.